

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—108037

⑤ Int. Cl.³

C 08 J 7/04

C 09 D 3/58

3/80

識別記号

庁内整理番号

7446—4F

6516—4J

6516—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月22日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 樹脂塗装用プライマー

⑯ 特 願 昭57—215454

⑰ 出 願 昭57(1982)12月10日

⑱ 発 明 者 塩島哲夫

大和市柳橋2丁目15番地3桜ヶ
丘第2ハイツ4—D号

⑲ 発 明 者 八木信雄

藤沢市亀井野914—6六会第1
ハイツ105号

⑲ 発 明 者 前田光代

横浜市西区西戸部町2—198

⑳ 出 願 人 いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目22番
10号

㉑ 出 願 人 田邊化学工業株式会社

大阪市鶴見区今津北3丁目5番
26号

㉒ 代 理 人 弁理士 中本宏

外1名

明 細 書

1 発明の名称

樹脂塗装用プライマー

2 特許請求の範囲

- 1 非ステレン型(メタ)アクリル酸エステル系樹脂及び溶剤を主成分とする主剤(a)、エポキシ樹脂及び溶剤よりなる硬化剤(b)、及び希釈剤(c)から成る樹脂塗装用プライマーにおいて、(a)、(b)及び(c)の少なくとも1つの構成成分が乳酸低級アルキルを含有しており、(a)、(b)及び(c)の混合時(塗装時)に、全溶剤分及び希釈剤分の総量に対する該乳酸低級アルキルの含有率が25重量%以上であり、そして芳香族性溶剤の存在量は20重量%以下であることを特徴とする樹脂塗装用プライマー。

3 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は、自動車のバンパーのような樹脂成形品、特に耐溶剤性の低い樹脂成形品を塗装するために使用するプライマーに関する。

(従来技術)

従来、樹脂成形品の塗装に用いる塗料としては、その塗膜品質上の理由から、2液型又は1液型のウレタン系塗料が汎用されてきた。しかしながら、外装用樹脂として現在多用されているポリカーボネート樹脂は、耐溶剤性が低く、塗装を行うと、塗料中の溶剤の影響を受け、樹脂の物性劣化を招く。特にウレタン系塗料の主溶剤である芳香族系溶剤に弱いために、部品としての機能低下を抑えながら、特に外装用として実用性のある塗膜をポリカーボネート樹脂部品上に形成させることは困難であつた。

耐溶剤性の劣る樹脂上に塗装を行うには、下記の2条件を備えたプライマー(下塗り塗料)を用いればよい。すなわち、

- (1) 樹脂上に形成したプライマー塗膜が、その上から塗装される上塗り塗料中の溶剤の影響を樹脂素材に伝え難いこと。
- (2) プライマー自身の中の溶剤が、樹脂に対する影響の極めて少ないものであること。

しかして、従来プライマーとしては、ウレタン系樹脂塗料、アクリル／エポキシ系樹脂塗料及びポリエステル系樹脂塗料が知られている。

しかしながら、樹脂用塗料は、普通の塗料の性質に加えて、被塗装物である樹脂成形品の機能・強度を損わないことが要求される。

前記した従来公知のプライマーは、塗料構成主成分である樹脂の性質上、ケトン系、エステル系、グリコール系、芳香族炭化水素系溶剤を主溶剤とするのが一般的であるが、これらの溶剤は、樹脂成形品に与える影響が大きく、樹脂成形品の機能、強度を低下させる。特に自動車のバンパーのような、大型で強度を要求される部品にとつては、この機能、強度低下は致命的である。

その他従来公知のものは、プライマーとしての1つの特性である上塗り適性に劣るため、上塗り塗装時に、肌にテヂミ不具合となつたり、タッチアップが困難であつたりとか、塗膜の付着性が悪いとかの欠点を持つていた。

分の総量に対する該乳酸低級アルキルの含有率が25重量%以上であり、そして芳香族性溶剤の存在量は20重量%以下であることを特徴とする。

本発明におけるプライマー中の主剤(a)の樹脂分は、従来の非ステレン型(メタ)アクリル酸エステル系樹脂を主成分とするものであり、その例には、塩基性窒素含有(メタ)アクリル酸エステル、例えばアクリル酸又はメタクリル酸と、ジメチルアミノエタノール又はジエチルアミノエタノールとのエステルの0.2~30重量%、アクリル酸又はメタクリル酸と、アルカノール又はシクロアルカノールとのエステル、例えばメチルメタクリレート若しくはニブチルアクリレートの35~99.8重量%、及び必要に応じて添加する他の共重合性単量体から成る共重合体、又は各重合体の混合物がある。その分子量が13000前後、二次転移点(T_g)が70℃前後、抗張力が200 kg/cm²前後のものが好適である。また該樹脂分は、繊維系樹脂、

したがつて、従来、樹脂用塗装に用いるプライマーとして、実用上、被塗装物である樹脂の機能、強度を損わず、かつ、良好な上塗り適性を兼ね備えているものは開発されてなく、その出現が望まれていた。

〔発明の目的〕

本発明は、従来技術の現状にかんがみ、前記各欠点の克服について検討の結果、見出されたものであり、その目的は、前記欠点がなく、また前記の2条件を満たす、樹脂塗装用プライマーを提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明を概説すれば、本発明の樹脂塗装用プライマーは、非ステレン型(メタ)アクリル酸エステル系樹脂及び溶剤を主成分とする主剤(a)、エポキシ樹脂及び溶剤よりなる硬化剤(b)、及び希釈剤(c)から成る樹脂塗装用プライマーにおいて、(a)、(b)及び(c)の少なくとも1つの構成成分が乳酸低級アルキルを含有しており、(a)、(b)及び(c)の混合時(塗装時)に、全溶剤分及び希釈剤

例えば酢酸セルロース又は酢酸酪酸セルロースを5重量%以下含有していてもよい。

この主剤(a)は、従来と同じく顔料分として、顔料、例えばカーボンブラック、顔料、例えば炭酸カルシウムを含有していてもよい。

次に、本発明における硬化剤(b)中の樹脂分であるエポキシ樹脂の例としては、従来公知の炭素数2~6個を持つ多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン縮合物、及びグリシジルメタクリレート等があるが、本発明のプライマー用には、耐候性、耐溶剤性、耐汚染性及び付着性等の総合効果よりみて、多価アルコール、特にソルビトールのポリグリシジルエーテルが最適である。

前記のように、本発明の特徴点の1つは、主剤(a)、硬化剤(b)及び希釈剤(c)の少なくとも1種が乳酸低級アルキルを含有する点にある。

そして、(a)、(b)及び(c)の混合(塗装)時にそれら溶剤及び希釈剤は、その総量に対して乳酸低級アルキルを25重量%以上含有している。

乳酸低級アルキルの中では乳酸エテルが入手しやすく、また効果も良い。その使用量の上限は特にないが、使用量の下限(25重量%)の基準となつた耐衝撃性を要する程度と、コスト上の両面からみて、約50重量%程度でよい。この乳酸低級アルキル以外の溶剤としては、入手の容易さ、コストの面からみて、低級アルカノールが好ましく、その他脂肪族炭化水素、脂肪族エーテルアルコール、脂肪族ケトンがある。所望により、芳香族性溶剤を使用してもよいが、その量は、塗装する樹脂成形品の耐芳香族性溶剤性よりみて、全溶剤分及び希釈剤分の総量に対し20重量%以下が適当であることを見出した。この点でも、従来公知の溶剤と著差を有するものである。

希釈剤(c)は、アルカノール及び乳酸低級アルキルを主成分とし、それらをほぼ等量で90重量%以上含有するものが好適である。他の溶剤成分は、脂肪族炭化水素及びケトンのような脂肪族系のものが好ましい。

主剤(a)中の樹脂分の組成

| | |
|--|-----|
| 熱可塑性アクリル系樹脂(ロームアンドハース社製バラロイドB44-分子量13,000~15,000、T _g 65℃) | 48% |
| 変性非スチレン型アクリル系樹脂(東レ社製コータックスLK724-分子量10,000、T _g 70℃) | 47% |
| 酢酸酪酸セルロース(OH%1.2、T _g 97℃) | 5% |

主剤(a)中の顔料分の組成

| | |
|----------|-------|
| カーボンブラック | 64.5% |
| 炭酸カルシウム | 35.5% |

主剤(a)中の溶剤分の組成(%)

| | |
|--|--|
| 乳酸エテル(320)、エタノール(250)、イソプロピルアルコール(120)、酢酸エテル(80)、シクロヘキサノン(20)、ローヘプタン(150)、ソルベントナフサ(60) | |
|--|--|

本発明におけるプライマー中の主剤(a)対硬化剤(b)対希釈剤(c)の混合比は、一般に10対0.6~12対2~7でよく、10対1対4が最適である。

本発明のプライマーは、後記試験例で示すように、塗装作業性が良好であると共に、特に熱サイクル、耐温水性及び耐衝撃性の点で、従来のもものより著しく優れている。

(発明の実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお各例中、%は重量%を意味し、各塗膜の性能は、各例の後に試験例としてまとめ、その結果を表1として示す。

実施例1

主剤(a)の組成

| | |
|-----|-------|
| 樹脂分 | 25.3% |
| 顔料分 | 6.2% |
| 溶剤分 | 68.5% |

硬化剤(b)の組成

| | |
|--|-----|
| エポキシ樹脂分[ソルビトールポリグリシジルエーテル(長瀬産業社製デナコールBX-612-分子量645、エポキシ当量170、水酸基価177.5)] | 10% |
| 溶剤分 | 90% |

硬化剤(b)中の溶剤分の組成(%)

主剤(a)中の溶剤分の組成と同一

希釈剤(c)の組成(%)

| | |
|----------------------------------|--|
| 乳酸エテル(50)、エタノール(45)、シクロヘキサノン(50) | |
|----------------------------------|--|

以上の主剤(a)、硬化剤(b)及び希釈剤(c)を、10対1対4の割合で配合して、本発明のプライマーを得た。

実施例2

主剤(a)の組成

| | |
|-----|-------|
| 樹脂分 | 29.0% |
| 顔料分 | 5.0% |
| 溶剤分 | 66.0% |

主剤(a)中の樹脂分の組成

| | |
|---|-----|
| 変性非ステレン型アクリル系樹脂(東レ社製コータックス LX-501-分子量13,000、T _g 75℃) | 55% |
| 同上(東レ社製コータックス LX-502-分子量13,000、T _g 74℃) | 45% |

主剤(a)中の顔料分の組成

| | |
|----------|-------|
| カーボンブラック | 70.0% |
| 微粉末シリカ | 30.0% |

主剤(a)中の溶剤分の組成(例)

| | |
|--|--|
| 乳酸エチル(19.3)、イソブタノール(20.8)、エタノール(17.4)、ローブタノール(8.7)、メタノール(1.5)、トルオール(14.6)、シクロヘキサノン(1.9)、酢酸エチル(7.8)、エチルセロソルブ(1.6)、ブチルセロソルブ(6.4) | |
|--|--|

硬化剤(b)の組成

| | |
|--|-------|
| エポキシ樹脂分(長瀬産業社製デナコール EX-611-分子量640、エポキシ当量162、水酸基価165.0) | 28.0% |
|--|-------|

主剤(a)中の顔料分の組成

| | |
|----------|-----|
| カーボンブラック | 70% |
| 微粉末シリカ | 30% |

主剤(a)中の溶剤分の組成(例)

実施例2の主剤(a)中の溶剤分の組成と同一

硬化剤(b)の組成

| | |
|-----------------------------|-----|
| エポキシ樹脂分(長瀬産業社製デナコール EX-612) | 20% |
| 溶剤分 | 80% |

硬化剤(b)中の溶剤分の組成(例)

| | |
|---|--|
| 酢酸エチル(34.0)、イソブタノール(24.0)、トルオール(37.0)、エチルセロソルブ(5.0) | |
|---|--|

希釈剤(c)の組成(例)

| | |
|--|--|
| 酢酸エチル(10.0)、エタノール(55.0)、乳酸エチル(40.0)、シクロヘキサノン(5.0)、セロソルブアセテート(10.0) | |
|--|--|

以上の主剤(a)、硬化剤(b)及び希釈剤(c)を、10対1対5の比で配合して、本発明のプライマーを得た。

溶剤分

72%

硬化剤(b)中の溶剤分の組成(例)

主剤(a)中の溶剤分の組成と同一

希釈剤(c)の組成(例)

| | |
|--|--|
| 乳酸エチル(40.0)、エタノール(32.0)、酢酸エチル(10.0)、シクロヘキサノン(5.0)、酢酸ブチル(8.0)、メチル・イソブチルケトン(5.0) | |
|--|--|

以上の主剤(a)、硬化剤(b)及び希釈剤(c)を、10対1対4の比で配合して、本発明のプライマーを得た。

実施例3

主剤(a)の組成

| | |
|-----|-------|
| 樹脂分 | 26.5% |
| 顔料分 | 5.0% |
| 溶剤分 | 68.5% |

主剤(a)中の樹脂分の組成

| | |
|--|-----|
| 変性非ステレン型アクリル樹脂(分子量13,000、T _g 75℃) | 49% |
| 同上(分子量13,000、T _g 71℃) | 40% |
| 熱可塑性アクリル樹脂(分子量25,000、T _g 105℃) | 11% |

比較例1

主剤の組成

| | |
|--|-------|
| 樹脂分(非ステレン型アクリル系樹脂(東レ社製コータックス LX-761-分子量11,000、T _g 70℃)) | 38.5% |
| カーボンブラック | 3.0% |
| 溶剤分 | 58.5% |

主剤中の溶剤分の組成(例)

| | |
|---------------------------------------|--|
| トルオール(42.7)、ローブタノール(29.9)、酢酸エチル(27.4) | |
|---------------------------------------|--|

硬化剤

ソルビトールポリグリシジルエーテル(長瀬産業デナコール EX-611)

希釈剤の組成(例)

| | |
|---|--|
| トルオール(3.0)、キシロール(2.0)、ローブタノール(2.5)、酢酸エチル(2.5) | |
|---|--|

以上の主剤、硬化剤及び希釈剤を、100対2.5～3.5対4.0～6.0の比で配合してプライマーを得た。

比較例 2

主剤の組成

| | |
|--|-----|
| 樹脂分〔アクリルポリオール樹脂（シャバンライヒホール社製アクリディック A-801-酸価3、水酸基価50）〕 | 35% |
| カーボンブラック | 3% |
| 溶剤分 | 62% |

主剤中の溶剤分の組成例

| |
|--|
| 酢酸ブチル（37.1）、トルオール（29.0）、キシロール（14.5）、セロソルブアセテート（19.4） |
|--|

硬化剤

ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー（住友バイエル社製デスモデュール N-75-NC0 価、12～15%）

希釈剤の組成例

| |
|--|
| トルオール（40）、酢酸エチル（25）、セロソルブアセテート（15）、酢酸ブチル（20） |
|--|

以上の主剤、硬化剤及び希釈剤を、1:0:0対7～8対35～50の比で配合してプライマーを得た。

試験例

前記実施例1～3、比較例1及び2で得たプライマーを、ポリカーボネート樹脂製バンパーに塗布し、各試験を行つて、後記表1に示す各結果を得た。

なお各試験において、耐アルコール性はエタノールのワイピングにより、耐ガソリン性は8時間浸漬により、熱サイクルは+80℃～-30℃間の繰返しにより、耐候性は1500時間のサンシャインウエザーオメーターにより、耐温水性は、50℃の温水に240時間浸漬することにより、耐湿性は、50℃、相対湿度99%中に240時間設置することにより、そして耐衝撃性は5Kg/2mの落球試験により行つた。評価は○>○>△>×の順である。

〔発明の効果〕

以上詳細に説明したように、本発明の樹脂塗装用プライマーは、ポリカーボネート樹脂に限らず、芳香族系、エーテル系又はエステル系溶剤に対する耐性の低い樹脂成形品に用いて、塗装作業性が良好であると共に、特に、熱サイクル、耐温水性及び耐衝撃性の点で、従来のプライマーにみられない顕著な効果を奏する、非常に優れたものである。

表 1

| 試験項目 | 例番号 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------|-----|---------|---------|------|------|------|
| 塗装性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| タツチアツプ性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 塗膜厚(μm) | | 25～30 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| 焼付け条件 | | 70℃×30分 | 80℃×20分 | 同左 | 同左 | 同左 |
| 耐アルコール性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐ガソリン性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐サイクル性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐候性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐温水性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐湿性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐衝撃性 | 性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

特許出願人 いすゞ自動車株式会社
同 田邊化学工業株式会社
代理人 中 本 宏
同 井 上 昭

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.